Ueber die Oxydation

von

Homologen der Phenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Bernhard Heymann

aus Camen i. Westfalen.

München, 1887.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber die Oxydation

von

Homologen der Phenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Bernhard Heymann

aus Camen i. Westfalen.

München, 1887.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

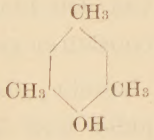
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548321_0053

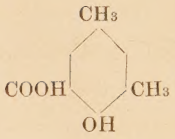
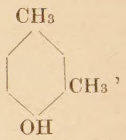
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. Wilhelm Koenigs, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, für seinen mir so reichlich erteilten Rat und Beistand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolf von Baeyer, für das Interesse, das er meinen Arbeiten schenkte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die homologen Phenole lassen sich bekanntlich mittelst der gebräuchlichen Oxydationsmittel direkt nicht in die entsprechenden Oxycarbonsäuren überführen. Es gelingt dies nur durch Schmelzen mit Aetzkali, eine Methode, die grosse Unannehmlichkeiten mit sich führt. Abgesehen davon, dass zur richtigen Leitung einer solchen Schmelze grosse Uebung erforderlich, und trotzdem der Verlauf der Oxydation nicht immer zu regulieren ist, lässt in der Regel auch die Ausbeute an dem Produkte zu wünschen übrig, die bei Phenolen mit mehreren Seitenketten noch dadurch beeinträchtigt zu werden pflegt, dass ein Gemenge verschiedener Säuren entsteht, deren Trennung meistens nicht ohne Verluste und Schwierigkeiten zu bewerkstelligen ist. Dazu kommt noch, dass bei der Kalischmelze zuweilen Umlagerungen eintreten, wie es bei einem so gewaltsamen Prozesse leicht erklärlich ist, oder die gebildeten Säuren gleich Kohlensäure abspalten; so erhält man, um bekanntere Beispiele anzuführen, aus o-Chor- sowohl, wie aus m-Brom-Benzoesäure beim Schmelzen mit Kali infolge molekularer Umlagerung ein Gemenge von Salicylsäure und m-Oxybenzoesäure, während andrerseits

Mesitylol, 

, bei diesem Prozesse aus der primär

gebildeten Oxymesitylensäure,  , unter Abspaltung von Kohlensäure leicht in m-Xylenol,  ,

übergeht.

Die Resultate der Kalischmelze haben daher bei Entscheidung von Konstitutionsfragen nur bedingten Wert, und Schlussfolgerungen, die man aus der Konstitution des Oxydationsproduktes auf die des Ausgangsproduktes und umgekehrt zieht, sind mit Vorsicht aufzunehmen.

Durch andere alkalische Oxydationsmittel, wie Permanganatlösung, werden alle Phenole vollständig zerstört, indem offenbar die Hydroxylgruppe zunächst in Mitleidenschaft gezogen wird, während bei Anwendung saurer oxydierender Agentien, wie Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure, der Benzolkern der homologen Phenole zuweilen zwar intakt bleibt, dann aber auch ebenso die Seitenkette, die durch die Hydroxylgruppe, und zwar in allen Stellungsisomeren, gegen die Einwirkung der Oxydationsmittel geschützt erscheint. Derartige Einflüsse der Hydroxylgruppe aber werden aufgehoben, wenn der Wasserstoff der letzteren durch Alkyle ersetzt ist. Alsdann verhalten sich die homologen Phenole Oxydationsmitteln gegenüber, wie die Benzolkohlenwasserstoffe, d. h. es erleiden nur die unmittelbar mit einem Kohlenstoffatome des Kernes verbundenen Alkylgruppen eine Oxydation, so dass hiermit eine Methode gegeben ist, nach der man auf einem Umwege von den homologen Phenolen zu den entsprechenden Oxycarbonsäuren gelangen kann.

Diese Methode, die eben darin besteht, dass man die Phenole durch Erhitzen mit Alkyljodid und Alkali im ge-

schlossenen Rohr in ihre Alkylaether überführt, diese oxydiert, in der Regel mittelst saurer Oxydationsmittel, und aus dem Oxydationsprodukte durch Erhitzen desselben mit Halogenwasserstoffsäuren, gleichfalls im geschlossenen Rohr, die Alkylgruppe abspaltet, diese Methode liefert in manchen Fällen ganz befriedigende Resultate, ist indes unbequem und nicht immer anwendbar. Enthält z. B. das Phenol zwei zu einander in der Orthostellung befindliche Seitenketten, so lässt sich Chromsäure, die in solchen Fällen entweder nicht einwirkt oder vollständige Verbrennung der Substanz herbeiführt, nicht verwenden, Permanganat aber greift die Phenolaether bei ihrer Unlöslichkeit in Wasser nur schwer an, während Salpetersäure gern substituierend wirkt. Ferner lässt sich diese Methode auch nur dann mit Vorteil anwenden, wenn die entstandenen Säuren die zur Abspaltung der Alkylgruppe in der Regel erforderliche hohe Temperatur bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren ertragen können. Da empfindlichere Säuren, wie α-Oxyphtalsäure und andere o-Oxycarbonsäuren hierbei Zersetzung erleiden, so muss man in solchen Fällen zur Entfernung der Alkylgruppe zur Kalischmelze greifen, bei der indes, wie bereits bemerkt, ebenfalls sehr leicht eine tiefer greifende Einwirkung stattfindet.

In vereinzelten Fällen gelingt es auch, die Seitenketten zu oxydieren, wenn der Hydroxylwasserstoff der Phenole durch die Acetylgruppe ersetzt ist. So lässt sich bekanntlich Kreosol, $C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ O\,CH_3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$, mittelst der Acetylverbindung durch Permanganat in Vanillinsäure, $C_6H_3\begin{cases} COOH \\ O\,CH_3 \\ OH \end{cases}$, überführen.

Ein anderes Verfahren zur Ueberführung der homologen

Phenole in die entsprechenden Oxycarbonsäuren war bislang nicht bekannt.

Es erschien daher wünschenswert, eine neue Methode zur Oxydation dieser Körper aufzufinden, die bei möglichster Bequemlichkeit der Ausführung die Unzuträglichkeiten der bekannten Methoden vermiede.

Die meisten Aussichten nach dieser Richtung hin schien die Oxydation der Phenole in Gestalt der Kaliumsalze ihrer sauren Schwefelsäure- und Phosphorsäureaether mittelst alkalischer Permanganatlösung zu bieten, eine Annahme, die sich auf das eigentümliche Verhalten dieser Salze gründete, und die in der That auch als bis zu einem gewissen Grade zutreffend durch das Experiment bestätigt wurde.

Die Phenylschwefelsäuren wurden in Form ihrer Kaliumsalze, die nach der Formel $R'OSO_3K$ zusammengesetzt sind, von E. Baumann[1]) im Harn der Herbivoren, der phenyl-, o- und p-kresylschwefelsaures Kalium enthält, aufgefunden und bald darauf von ihrem Entdecker auch synthetisch dargestellt, indem er pyroschwefelsaures Kalium auf die Kaliumsalze der Phenole in concentrierter, wässeriger Lösung einwirken liess[2]). Diese Salze, die in trocknem Zustande sich leicht zersetzen, zeigen eine bemerkenswerte Beständigkeit in alkalischer Lösung, in welcher sie selbst beim Kochen kaum gespalten werden, während sie nach dem Ansäuern mit Mineralsäuren schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade nach wenigen Minuten vollständig verseift werden. Durchaus analog verhalten sich die Kaliumsalze der sauren Schwefelsäureaether der Phenolcarbonsäuren. Wenn daher die Beständigkeit der Aethersalze in alkalischer Lösung auch durch die Gegenwart von Kaliumpermanganat nicht beeinträchtigt wurde, so war damit ein sehr bequemer Weg angedeutet, um von den Homologen der Phenole zu

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. IX, 55.
[2]) „ „ „ „ „ XI, 1908.

den entsprechenden Oxycarbonsäuren zu gelangen. Versuche, die mit dem o- und p kresyl-, dem thymyl- und carvacrylschwefelsauren Kalium angestellt wurden, ergaben die günstigsten Resultate, und die entsprechenden Oxycarbonsäuren wurden in fast quantitativer Ausbeute erzielt.

Trotzdem nun die Darstellung der Aethersalze ziemlich einfach ist, die Oxydation fast quantitativ verläuft, und die Verseifung der Oxydationsprodukte die denkbar glatteste und bequemste ist, so dürfte sich diese Methode doch wohl kaum zur Gewinnung grösserer Säuremengen eignen, da die Ausbeute bei der Darstellung der Aethersalze der Phenole nicht befriedigt. Im besten Falle, nämlich bei der Darstellung des p-kresylschwefelsauren Kaliums, beträgt die Ausbeute am Kaliumsalz 25% vom Gewichte des angewandten Phenoles, in anderen Fällen ist sie weit geringer, beim Carvacrol gegen 10%, beim Thymol gegen 3—4%. Diese Unannehmlichkeit wird indes zum Teil dadurch wieder aufgewogen, dass man das unangegriffene Phenol mit Leichtigkeit vollständig und in reinem Zustande wiedergewinnt.

Wenn es sich aber nicht darum handelt, grosse Mengen der Phenolcarbonsäuren zu erhalten, z. B. bei Entscheidung von Konstitutionsfragen, so ist diese Methode der Oxydation unbedingt allen andern vorzuziehen, weil Umlagerungen durch die Prozesse der Aetherifikation, Oxydation und Verseifung vollkommen ausgeschlossen erscheinen. Durchgreifende Aenderungen im Bau der Moleküle sind unter den gegebenen Bedingungen durch den direkten Einfluss so gelinde wirkender Reagentien und so niedriger Temperaturen, wie sie hier in Frage kommen, meines Wissens noch nicht beobachtet worden und auch wohl kaum anzunehmen. Auf diesen Punkt werde ich im experimentellen Teile der Arbeit bei der Besprechung des Oxydationsproduktes des thymylschwefelsauren Kaliums des weiteren einzugehen Gelegenheit haben.

Auf Grund der eben angedeuteten Erwägungen erscheint das in Rede stehende Oxydationsverfahren auch dann von Bedeutung, wenn solche Phenole vorliegen, die entweder selbst zu empfindlich sind oder zu leicht zersetzliche Säuren liefern, um auf anderem Wege oxydiert werden zu können.

Während also diese Oxydationsmethode im allgemeinen an Wert verliert durch die meist ungenügende Ausbeute bei der Darstellung der Aethersalze, fällt dieser Nachteil weg, wenn man die Phenole in Form der Kaliumsalze ihrer primären Phosphorsäureaether, $R'OPO_3K_2$, der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung unterwirft, da diese Aether sich mit Leichtigkeit und in guter Ausbeute durch Erhitzen der Phenole mit Phosphoroxychlorid und Behandeln der Produkte mit Wasser gewinnen lassen. Ihre in der Regel schön krystallisierenden und in Wasser leicht löslichen Kaliumsalze verhalten sich den phenylschwefelsauren Kaliumsalzen ganz analog, nur erweisen sie sich in jeder Hinsicht als weit beständiger. Diese Beständigkeit kann sogar unbequem werden, wie ich bei der Oxydation des thymylphosphorsauren Kaliums zu beobachten Gelegenheit hatte, indem sich die Phosphorsäureverbindung des Oxydationsproduktes, der Thymooxycuminsäure, weit schwieriger verseifen lässt; als der entsprechende Schwefelsäureaether. In den anderen Fällen, die ich untersucht habe, bot die Verseifung der Oxydationsprodukte durch Kochen der angesäuerten, wässerigen Lösungen nicht die geringsten Schwierigkeiten.

Die Oxydation der Phosphorsäureaether verlief in genau demselben Sinne, wie die der Schwefelsäureaether. Auch hier entstanden bei nicht allzu energischer Oxydation nur einheitliche Produkte und zwar ebenfalls in der Regel in vorzüglicher Ausbeute, so dass letzteres Verfahren sich besonders dazu eignet, eine Reihe neuer oder auf andrem Wege schwer zugänglicher Säuren in grösseren Quantitäten darzustellen. Dabei kommt noch in Betracht, dass infolge

der Natur des Oxydationsmittels das Verfahren bei allen Stellungsisomeren der homologen Phenole Anwendung finden kann, was bekanntlich bei den sonst gebräuchlichen Oxydationsmethoden nicht der Fall ist; das gleiche gilt natürlich auch hinsichtlich der Schwefelsäureaether. Eine kurze Zusammenstellung der Resultate der zur Prüfung des neuen Oxydationsverfahrens angestellten Versuche dürfte diese allgemeine Verwendbarkeit desselben am deutlichsten zeigen.

Das p-kresylschwefelsaure Kalium, $C_6H_1\begin{cases}CH_3 & (1)\\ OSO_3K & (4)\end{cases}$, das ebenso, wie die entsprechende Verbindung des o-Kresols, bereits von Baumann dargestellt worden ist, liess sich glatt in p-Oxybensoesäure überführen, das o-kresylschwefelsaure und -phosphorsaure Kalium $C_6H_1\begin{cases}CH_3\\ O(SO_3K)\end{cases}$ und $(PO_3K_2)\begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix}$ in Salicylsäure.

Das thymylschwefelsaure und -phosphorsaure Kalium, $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ O(SO_3K) & (3)\\ CH_2CH_2CH_3 & (4)\end{cases}$ und (PO_3K_2), die ich als leicht und schön krystallisierende Körper erhielt, lieferten bei der Oxydation die Thymooxycuminsäure $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (3)\\ CH\begin{cases}CH_3\\ CH_3\end{cases} & (4)\end{cases}$, welche zuerst Barth durch Schmelzen des Thymols mit Kali neben drei anderen Säuren gewonnen hat.

Bei energischer Oxydation des thymylphosphorsauren Kaliums entstand Oxyterephtalsäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (3)\\ COOH & (4)\end{cases}$, neben einer Säure, die wahrscheinlich mit der Oxypropyloxybenzoesäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (3)\\ C(OH)\begin{cases}CH_3\\ CH_3\end{cases} & (4)\end{cases}$, von Widmann identisch ist.

Aus der Carvacrylschwefelsäure und -phosphorsäure, die ich ebenfalls in Form ihrer schön krystallisierenden Kalium

salze, $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ O(SO_3K) \text{ und } (PO_3K_2) & (2)\\ CH_2CH_2CH_3 & (4)\end{cases}$, gewann, wurde bei der Oxydation in der Kälte eine neue Säure,

$$C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (2),\\ C(OH)\begin{cases}CH_3\\ CH_3\end{cases} & (4)\end{cases}$$

erhalten, die ich ihrer Konstitution zufolge p-Oxyisopropylsalicylsäure genannt habe. Diese Säure geht beim Behandeln mit Salzsäure, je nach den Versuchsbedingungen, unter Wasserabspaltung in eine ungesättigte Verbindung über,

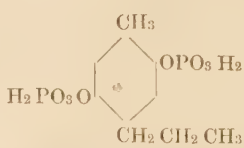
$$C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (2),\\ C\begin{cases}CH_2\\ CH_3\end{cases} & (4)\end{cases}$$

die ich mit p-Propenylsalicylsäure bezeichnete, oder in eine damit polymere Säure,

$$\left[C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (2)\\ C\begin{cases}CH_2\\ CH_3\end{cases} & (4)\end{cases}\right]x,$$

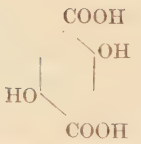
welche den Namen Iso-Propenylsalicylsäure erhielt. Bei sehr energischer Oxydation des carvacrylphosphorsauren Kaliums in der Wärme entstand neben der Oxyisopropylsalicylsäure und der Propenylsalicylsäure in geringerer Menge Oxyterephtalsäure.

Um zu prüfen, ob die Oxydationsmethode auch bei mehrwertigen Phenolen Anwendung finden kann, wurde der Phosphorsäureaether des Thymohydrochinons,



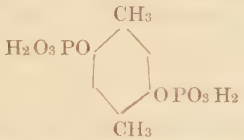
,

der Oxydation unterworfen, wobei, allerdings in geringer

Menge, p-Dioxyterephtalsäure,  sich bildete, die

noch nicht aus aromatischen Substanzen dargestellt worden ist.

Eine weit bessere Ausbeute an dieser Säure wurde durch die Oxydation des Phosphorsäureaethers des p-Xylohydro-

chinons,  erzielt.

Einer weiteren Ausdehnung scheint die bei den homologen Phenolen offenbar allgemein verwendbare Oxydationsmethode leider nicht fähig zu sein, wenigstens nicht bei Anwendung des energisch wirkenden Permanganats.

Bei der Oxydation der Naphtole auf diesem Wege wurden nur geringe Mengen der Oxyphtalsäuren gewonnen, die Oxydation der Alkylschwefelsäuren ist nicht im gewünschten Sinne durchzuführen, da diese Körper in der Regel zu leicht Spaltung erleiden, die der Alkylphosphorsäuren schliesslich, die sich durch grössere Beständigkeit auszeichnen, verläuft zum mindesten nicht so, dass das Verfahren praktischen Wert gewinnt.

Es erscheint indes keineswegs ausgeschlossen, dass bei Anwendung weniger energisch wirkender, alkalischer Oxydationsmittel und Einhaltung passender Bedingungen sich auch diese Verbindungen oxydieren lassen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Es wäre das vielleicht auch vom physiologischen Standpunkte aus nicht ohne Bedeutung, da die Oxydationsvorgänge im Organismus ebenfalls in alkalischer Lösung sich vollziehen, und die Phosphorsäure und Schwefelsäureaether im tierischen Körper eine wesentliche Rolle spielen. Die Glycerinphosphorsäure ist bereits als wichtiger Bestandteil

des Gehirns und der Nerven nachgewiesen und findet sich auch regelmässig im normalen Menschenharn; vielleicht dürften auch in der Knochensubstanz die Calciumsalze weiterer Phosphorsäureaether enthalten sein.

Die Phenole ferner werden im tierischen Körper, wie Baumann zeigte, in die Kaliumsalze ihrer Schwefelsäureaether verwandelt.*) Von diesen nun ist in der That auch bereits nachgewiesen, dass sie während ihres Verweilens im Tierkörper eine teilweise Oxydation erfahren.

Die Resultate der betreffenden Untersuchung von Baumann und Preusse[1]), die das Verhalten der Kresole im Organismus zum Gegenstande hat, zeigen beim Vergleich mit den Resultaten der von mir ausserhalb des Organismus ausgeführten Oxydation der kresylschwefelsauren Salze, dass die oxydierenden Agentien im Tierkörper eine wesentlich andere Wirkung besitzen, als Permanganat unter den von mir eingehaltenen Bedingungen ausübt.

Während nämlich Permanganat o- und p-kresylschwefelsaures Kalium fast quantitativ in die entsprechenden Säuren überführt, erleiden die Kresole im Organismus keine gleichartige Oxydation. Die p-Verbindung geht in p Oxybenzoesäure über, das o-Kresol wird zum Teil zu Hydrotoluchinon oxydiert, zum andern Teil verlässt es den Körper als o-Kresylschwefelsäure. Das m-Kresol wird als Aetherschwefelsäure abgeschieden, ohne oxydiert zu werden.

Versuche, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen diese und andere Aethersalze ein gleiches Verhalten gegen alkalische Oxydationsmittel auch ausserhalb des Organismus zeigen, wie sie den oxydierenden Agentien des Tierkörpers gegenüber äussern, dürften vielleicht nicht ohne

*) Anmerkung: Nach Petri und Lehmann (Centralbl. med. Wissensch. 1884, 305—307) wird das Kairin ebenfalls in Form des Schwefelsäureaethers aus dem Körper ausgeschieden.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie. V, 57—66.

Wert sein, da man durch eine Reihe auf solchem Wege gewonnener Erfahrungen möglicherweise in den Stand gesetzt sein würde, eine Anzahl im tierischen Körper sich vollziehender Prozesse auf chemischem Wege verfolgen und studieren zu können.

Bei derartigen vergleichenden Versuchen das Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel zu verwenden, liegt ziemlich nahe, da einerseits nach Wurster[1]) dieser Körper im Organismus eine nicht unwesentliche Rolle zu spielen scheint, während er andrerseits seiner kräftig oxydierenden Wirkung wegen schon vielfach mit Vorteil Verwendung gefunden hat, so erst kürzlich zur Oxydation des Juglons[2]) zu α-Oxyphtalsäure.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XX, 1034.
[2]) „ „ „ „ „ XX, 937. Bernthsen und Semper.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Darstellungsmethode der Kaliumsalze der Phenylschwefelsäuren, $R'OSO_3K$.

Die in der Regel schön krystallisierenden Kaliumsalze lassen sich nach der von E. Baumann[1]) angegebenen Methode durch allmähliches Eintragen der berechneten Menge pyroschwefelsauren Kaliums in die auf 60—70° erwärmte Lösung des Phenols in der aequivalenten Menge mit wenig Wasser versetzten Aetzkalis mit Leichtigkeit darstellen. Nicht ganz so bequem, wie diese Darstellung, ist in einigen Fällen die Isolierung der entstandenen Aethersalze, die in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel beträchtliche Verschiedenheiten zeigen. Während o- und p-kresylschwefelsaures Kalium sich aus 50%igem Alkohol, der sie in der Wärme leicht aufnimmt, beim Erkalten der Lösung schnell und ziemlich vollständig ausscheiden, so dass sie mit Hilfe dieses Lösungsmittels der Reaktionsflüssigkeit leicht entzogen werden können, sind hingegen thymyl- und carvacrylschwefelsaures Kalium selbst in absolutem Alkohol in der Kälte leicht löslich. Zu ihrer Isolierung muss daher das Reaktionsgemenge nach dem Einleiten von Kohlensäure zur Ueberführung des Aetzkalis in Carbonat und nach Entfernen des unangegriffenen Phenols vorsichtig eingeengt, und dem Rückstande das Aethersalz mittelst absoluten Alkohols entzogen werden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XI 1907.

Für das Gelingen des Aetherifikationsprozesses ist natürlich die Güte des pyroschwefelsauren Kaliums von Bedeutung. Bei der Darstellung desselben durch Erhitzen von Kaliumbisulfat treten keine Erscheinungen auf, die mit Sicherheit erkennen lassen, ob die Umwandlung eine vollständige ist. Auch sind für das pyroschwefelsaure Kalium meines Wissens bis jetzt keine charakteristischen Reaktionen bekannt, welche gestatten, dasselbe von dem primären und sekundären Kaliumsulfat ebenso leicht zu unterscheiden, wie sich die Salze der Ortho-, Meta- und Pyrophosphorsäure neben einander erkennen lassen. Zur Prüfung des Pyrosulfates bediente ich mich bei meinen Versuchen mit Vorteil des p-Kresols. Man kann so nach dem Baumann'schen Verfahren aus 1—2 Gr. p-Kresol innerhalb weniger Minuten im Reagierrohre etwas von dem in 50%igen Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslichen und leicht kenntlichen p-kresylschwefelsauren Kalium darstellen und isolieren, falls das Pyrosulfat brauchbar ist.

Allgemeine Darstellungsmethode der Kaliumsalze der primären Phenylphosphorsäuren, $R'OPO_3K_2$.

Ein Molekül des betreffenden Phenols wurde mit etwas mehr als einem Molekül Phosphoroxychlorid unter Anwendung des Rückflusskühlers zum gelinden Sieden erhitzt, bis kaum noch Salzsäureentwicklung bemerkbar war, was bei Anwendung von 50—60 Gr. des Phenols nach etwa 7—8 Stunden eintrat. Die erst rotbraun gefärbte Flüssigkeit war alsdann meist wasserhell geworden. Nach dem Erkalten wurde sie unter sorgfältigem Abkühlen allmählich mit Wasser versetzt, um unverändertes Phosphoroxychlorid zu zersetzen, und in Aether aufgenommen. Die aetherische Lösung des zunächst entstandenen Phenylphosphoroxychlorides, $R'OPOCl_2$, wurde nach dem Waschen mit etwas Wasser mit einer

Lösung von kohlensaurem Kalium durchgeschüttelt und einige Zeit damit in Berührung gelassen, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Beim Einengen der vom Aether getrennten alkalischen Lösung krystallisiert das Kaliumsalz der betreffenden Monophenylphosphorsäure aus, das durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol leicht rein zu erhalten ist.

Bei diesem Verfahren umgeht man die Destillation des Reaktionsproduktes von Phosphoroxychlorid und Phenol, welche häufig im Vakuum ausgeführt werden muss, und erhält in kürzester Zeit reines, monophenylphosphorsaures Kalium in guter Ausbeute. Gleichzeitig entsteht neben dem sauren Aether des Phenols in der Regel etwas Triphenylphosphat, welches nach dem Ausschütteln der aetherischen Lösung des Reaktionsproduktes mit kohlensaurem Kalium im Aether zurückbleibt.

Oxydation des p-kresylschwefelsauren Kaliums

$$C_6H_4\begin{cases}OH_3 & 1)\\ CSO_3K & 4)\end{cases}$$

Das nach der Angabe von Baumann[1]) dargestellte Salz wurde mit dem gleichen Gewicht Aetzkali in wenig Wasser gelöst, und zu dieser Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade und häufigem Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge einer 4%igen Permanganatlösung allmählich durch einen Tropftrichter zugefügt. Alsdann wurde der Inhalt des Kolbens heiss filtriert, nachdem das unveränderte Permanganat mit Alkohol reduziert worden war. Die klare Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich bereits der grösste Teil der gebildeten Säure in langen Nadeln aus. Der Rest wurde der Lösung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XI. S. 1911.

mit Aether entzogen, und nach dem Verdunsten des Aethers die Säure, mit der ersten Portion vereinigt, aus Wasser umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt schmolz alsdann genau bei 210°, dem Schmelzpunkte der p-Oxybenzoesäure. Die nochmals aus Wasser umkrystallisierte und bei 110° getrocknete Säure ergab bei der Analyse auf die Oxybenzoesäure stimmende Zahlen.

0,2476 Gr. lieferten 0,5491 Gr. Kohlensäure und 0,0972 Gr. Wasser.

Berechnet für $C_7O_3H_6$		Gefunden
C	60,87	60,50.
H	4,35	4,36.

Es wurde die nahezu theoretische Ausbeute an p-Oxybenzoesäure erhalten.

Oxydation des o-kresylschwefelsauren und des mono- o-kresylphosphorsauren Kaliums,

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OSO_3K\end{cases}$ und $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OPO_3K_2\end{cases}$ 2).

Die unter denselben Bedingungen, wie beim p-kresylschwefelsauren Kalium, angestellte Oxydation dieser Salze verlief ebenso glatt.

Es ist bei diesen Operationen kaum erforderlich mit berechneten Mengen Permanganat zu arbeiten, da man das Ende der Oxydation sehr leicht daran erkennt, dass die anfangs sehr rasch erfolgende Entfärbung der Chamäleonlösung nur mehr sehr langsam stattfindet.

Nach Beendigung des Prozesses wurden die durch Zusatz von Alkohol vollends entfärbten und vom Braunstein getrennten Lösungen der Oxydationsprodukte nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in dem einen Falle zur Abspaltung der Schwefelsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, im anderen Falle zur Verseifung des Phosphorsäureaethers

kurze Zeit unter Anwendung des Rückflusskühlers gekocht. Beim Erkalten der Lösungen schied sich in beiden Fällen dasselbe Oxydationsprodukt in langen, farblosen Nadeln aus, welches in dem Habitus der Krystalle, in der Art ihrer Gruppierung, in der Sublimierbarkeit, im Schmelzpunkt (156°), der sehr empfindlichen Reaktion mit Eisenchlorid, der Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, der Leichtlöslichkeit in Chloroform unverkennbare Uebereinstimmung mit der Salicylsäure zeigte.

Oxydation des thymylschwefelsauren Kaliums,

$$C_6H_3 \begin{cases} \diagup CH_3 & 1) \\ -OSO_3K & 3). \\ \diagdown CH_2CH_2CH_3 & 4) \end{cases}$$

Das Aethersalz wurde auf folgende Weise gewonnen: 80 Gr. Thymol wurden mit 30 Gr. Aetzkali und 40—45 Gr. Wasser in Lösung gebracht und bei einer Temperatur von 50—60° allmählich unter häufigem Umschütteln mit 63 Gr. pyroschwefelsauren Kaliums versetzt. Alsdann wurde der Kolbeninhalt nach Zusatz von etwas Wasser mit Kohlensäure behandelt zur Zersetzung des unveränderten Thymolkaliums, wobei sich der grösste Teil des Phenols bereits in Krystallen abschied und entfernt werden konnte, während der Rest des Thymols der Flüssigkeit mit Aether entzogen wurde. Diese wurde hierauf auf dem Wasserbade stark concentriert und schliesslich im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Dem Rückstande wurde das thymylschwefelsaure Kalium mit absolutem Alkohol entzogen, die alkoholische Lösung stark concentriert und dann mit viel reinem Aether versetzt. Nach kurzem Stehen erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei von thymylschwefelsaurem Kalium, das sich in langen, seideglanzenden Fäden abschied. Die Ausbeute war wenig befriedigend. Es wurden aus 80 Gr. des Thymols nur 2—3 Gr. des reinen Salzes gewonnen.

Das trockne Salz ist weit unbeständiger, als die analogen Verbindungen der Kresole. Beim Aufbewahren tritt sehr leicht Zersetzung ein, ebenso beim Erwärmen, selbst auf dem Wasserbade. In alkalischer Lösung zeigt es sich beständig. Im Gegensatz zu den phenyl- und kresylschwefelsauren Kaliumsalzen, die in kaltem 50%igen Alkohol schwer löslich sind, zeichnet es sich durch seine Leichtlöslichkeit selbst in kaltem, absolutem Alkohol aus. In Wasser löst es sich ebenfalls leicht.

Die Oxydation des Salzes wurde unter denselben Bedingungen vorgenommen, wie die der Kresylaethersalze. Nachdem die Einwirkung des Permanganats aufgehört hatte, wurde die mit Alkohol entfärbte und heiss filtrierte Flüssigkeit zur Verseifung des Oxydationsproduktes nach dem Ansäuern mit Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Lösung schied sich eine in kaltem Wasser schwer lösliche Säure in feinen, farblosen Nadeln aus, die aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde und dann den Schmelzpunkt 141° zeigte. Aus der Mutterlauge konnte durch Extrahieren mit Aether noch eine geringe Menge derselben Substanz gewonnen werden. Die Leichtlöslichkeit des Körpers in Benzol und Chloroform, seine Indifferenz gegen Eisenchlorid, die Löslichkeit des Cadmiumsalzes in Aether und schliesslich der Schmelzpunkt der Säure wiesen auf den zuerst von Barth[1]) durch Schmelzen von Thymol mit Kali neben drei anderen Säuren erhaltenen und von ihm Thymooxycuminsäure, $C_6H_3(1)COOH(3)OH(4)CH(CH_3)_2$, genannten Körper hin.

Die Ergebnisse der Analyse bestätigten diese Annahme.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XI. 1571.

0,1006 Gr. der Substanz lieferten 0,2459 Gr. Kohlensäure und 0,0618 Gr. Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$		Gefunden
C	66,66	66,66
H	6,66	6,83

Dieses Resultat der Oxydation ist in mehrfacher Beziehung nicht ohne Interesse.

Es bildet eine eklatante Ausnahme von dem sonst vielfach zutreffenden Satze Ira Remsen's, dass negative Atome oder Atomgruppen die Oxydation von in der Orthostellung befindlichen Seitenketten begünstigen, wenn diese Oxydation in alkalischer Lösung erfolgt. Im vorliegenden Falle wird die in der Orthostellung zum Schwefelsäurerest befindliche längere Seitenkette nicht oxydiert, während die in der Metastellung befindliche kürzere Seitenkette, die Methylgruppe, in Carboxyl übergeführt wird.

Die einzige Aenderung, welche die Propylgruppe durch den Oxydationsprozess erfährt, ist die Umlagerung in Isopropyl. Während nämlich das Thymol, wie Widmann[1]) definitiv nachgewiesen hat, die normale Propylgruppe enthält, ist in der Thymooxycuminsäure, wie ihre Synthese aus der m-Nitrocuminsäure[2]) beweist, der Isopropylrest vorhanden. Derartige merkwürdige Umlagerungen der Propylgruppe sind schon mehrfach beobachtet worden; das prägnanteste Beispiel dieser Art bildet wohl die Ueberführung des Cymols $C_6H_4\begin{cases}CH_3 & 1)\\ CH_2CH_2CH_3 & 4)\end{cases}$ in Cuminsäure $C_6H_4\begin{cases}COOH & 1)\\ CH\begin{cases}CH_3 & 4)\\ CH_3\end{cases}\end{cases}$ durch Schütteln mit Natronlauge und Luft. Vor kurzem nun ist es Widmann[3]) gelungen, diese anscheinend regellosen Veränderungen im Bau der Moleküle auf einheitliche

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 245.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 1663, Lippmann und Lange.

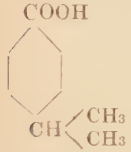
[3]) dto. XIX, 254.

Ursachen zurückzuführen, indem er, gestützt auf reiches, experimentelles Beweismaterial, folgenden Satz aufstellte: „Wenn in einem Benzolderivate eine Methyl- oder Carboxylgruppe in Parastellung zu einer Propylgruppe vorhanden ist, üben jene Gruppen auf diese einen Einfluss aus, derart, dass die Methylgruppe zur Bildung von normalem Propyl, die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl praedisponiert." Wenn Widmann indes unter den Thatsachen, die seinen Satz beweisen sollen, auch die anführt, dass Thymol bei der Kalischmelze unter anderem auch Thymooxycuminsäure liefert, so lässt sich hiergegen ein berechtigter Einwand erheben. Es ist in diesem Falle durchaus nicht notwendig, die in Rede stehende Umlagerung dem Einfluss der entstandenen Carboxylgruppe, also der indirekten Einwirkung der Kalischmelze zuzuschreiben, die Isopropylgruppe könnte eben so gut auch der direkten Einwirkung der Schmelze, die in ihrem gewaltsamem Verlaufe bekanntlich häufig Umlagerungen herbeiführt, ihre Entstehung verdanken. Diesem Einwurfe gegenüber scheint mir daher in der Bildung der Thymooxycuminsäure durch Oxydation des thymylschwefelsauren Kaliums eine wertvolle Bestätigung des Widmannschen Satzes zu liegen, da in diesem Falle jede andere Einwirkung auf die Propylgruppe, als die der gebildeten Carboxylgruppe ausgeschlossen ist.

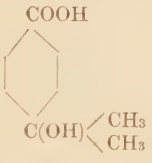
Es könnte nun auffallend erscheinen, das das thymylschwefelsaure Kalium nicht weiter oxydiert wurde, als bis zur Thymooxycuminsäure, resp. deren Aethersalz, die Isopropylgruppe also ganz intakt blieb, während dieselbe doch in der Regel nach Richard Meyers umfassenden Untersuchungen durch Permanganat ziemlich leicht zu Oxyisopropyl oxydiert wird. Indes steht die Thatsache, dass eine negative Gruppe das Isopropyl in der Orthostellung zu schützen vermag, nicht vereinzelt da. Widmann[1]) beobachtete schon,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XV, 2549.

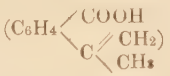
dass bei der m-Nitrocuminsäure die Oxydation bereits viel schwieriger erfolgt, als bei der Cuminsäure, während im vorliegenden Falle, bei der Thymo- oder m-Oxycuminsäure, Permanganat unter den gleichen Bedingungen überhaupt nicht mehr einwirkt. In nahem Zusammenhange hiermit scheint die von Widmann[1]) beobachtete Thatsache zu stehen, dass die negativen Gruppen in der Orthostellung zu dem am tertiären Kohlenstoff hydroxylierten Isopropylrest den letzteren in analoger Weise gegen die Wasser entziehende Wirkung der Salzsäure zu schützen vermögen, so dass sich nunmehr zwei vollständig einander entsprechende Reihen aufstellen lassen:



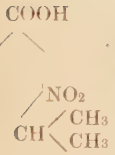
Dieisopropylgruppe wird durch Permanganat leicht hydroxyliert. (R. Meyer).



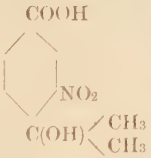
Schon bei Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer warmen, verdünnten Lösung der Säure tritt Wasserabspaltung u. Bildung der ungesättigten Säure,



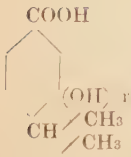
ein. (R. Meyer).



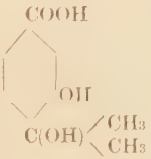
Damit hier die gleiche Oxydation erfolge, bedarf es schon energischerer Einwirkung der Chamäleonlösung. (Widmann).



Nur beim Kochen der Säure mit Salzsäure tritt Wasserabspaltung ein. (Widmann).



In diesem Falle tritt unter den gleichen Bedingungen keine Oxydation ein.



Auch beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich kein Wasser ab. Widmann.)

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 722.

Die negativen Gruppen schützen also die benachbarte Oxyisopropylgruppe in der gleichen Weise gegen die Wasser entziehende Wirkung der Salzsäure, wie sie das benachbarte Isopropyl gegen die oxydierende Wirkung des Permanganats zu schützen vermögen, und zwar gewährt in beiden Fällen die Hydroxylgruppe einen kräftigeren Schutz, als die Nitrogruppe.

Dass auch andere negative Gruppen die Isopropylgruppe in der Orthostellung zu beeinflussen und die Bildung von Oxyisopropyl zu verhindern im stande sind, hatten vor kurzem Claus und Schulte im Hof[1]) zu beobachten Gelegenheit, als sie die Seitenkette bei der Orthocuminsäure,

$$C_6H_1\begin{cases}\diagup COOH & (1)\\ CH\diagup CH_3 & (2),\\ \quad\diagdown CH_3\end{cases}$$

und der Cumol-o-sulfonsäure, $C_6H_4\begin{cases}\diagup SO_3H & (1)\\ CH\diagup CH_3 & (2)\\ \quad\diagdown CH_3\end{cases}$, durch alkalische Permanganatlösung zu hydroxylieren versuchten. Es gelang ihnen nicht, die gewünschten Körper zu fassen; die Isopropylgruppe wurde direkt zu Carboxyl oxydiert, ohne dass die Bildung von Zwischenprodukten wahrzunehmen war.

Oxydation des monothymyphosphorsauren Kaliums, $C_6H_3\begin{cases}\diagup CH_3 & (1)\\ —O\,PO_3K_2 & (3).\\ \diagdown CH_2\,CH_2\,CH_3 & (4)\end{cases}$

Das schön krystallisierende Kaliumsalz der Monothymyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 3015.

phosphorsäure, die bereits von Discalzo[1]) dargestellt wurde, lässt sich leicht nach der oben angegebenen Methode gewinnen. Die Oxydation des Salzes wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie die des thymylschwefelsauren Kaliums. Der Abspaltung der Phosphorsäure aus dem Oxydationsprodukte stellten sich leider unerwartete Schwierigkeiten entgegen. Erhitzen mit Salzsäure und Schwefelsäure unter den verschiedensten Bedingungen ergab unbefriedigende Resultate. Bessere Erfolge erzielte ich, als ich das Produkt bei einer Temperatur von 150—160° mit überhitztem Wasserdampf behandelte. Alsdann ging mit den Wasserdämpfen reine Thymooxycuminsäure vom Schmelzpunkt 141° über.

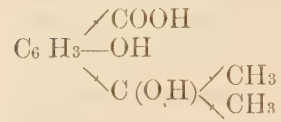
Wenn man das thymylphosphorsaure Kalium durch sehr energische Behandlung mit Permanganat in concentrierter, stark alkalischer Lösung in der Siedehitze in höhere Oxydationsstufen überführt, so bietet die Abspaltung der Phosphorsäure aus dem Oxydationsprodukte durch einstündiges Kochen der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung keine Schwierigkeiten.

In dem Gemenge der auf diese Weise erhaltenen Säuren liess sich Oxyterephtalsäure durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser isolieren und als solche nachweisen.

Die wässerige Lösung der Säure zeigte nach Zusatz von Eisenchlorid eine kirschrote Färbung und besass im verdünnten Zustande blaue Fluorescenz. Die Säure sublimierte bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen und ihr Dimethylester, der aus Methylalkohol in langen Nadeln krystallisierte, schmolz bei 93—94°, dem Schmelzpunkte des Oxyterephtalsäuredimethylesters, $C_6H_3\begin{cases}COOCH_3(1)\\OH\quad(3)\\COOCH_3(4)\end{cases}$. — Zu-

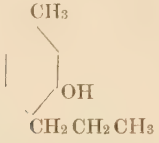
[1]) Gazz. chim. XV, 278.

gleich war eine Säure entstanden, die, nach dem Aussehen, der Löslichkeit und dem Schmelzpunkte zu urteilen, wahrscheinlich mit der Oxypropyloxybenzoesäure von Widmann[1]),

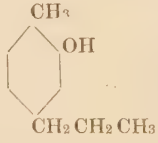


untersucht werden konnte.

Der eigentümliche Verlauf der bei den Aethersalzen des Thymols ausgeführten Oxydation war Veranlassung, dass die Untersuchung auch auf das Carvacrol ausgedehnt wurde, das sich von dem Thymol nur durch die verschiedene Stellung des Hydroxyls unterscheidet,



Thymol,



Carvacrol,

um so in Erfahrung zu bringen, in wie weit diese Verschiedenheit in der Stellung der negativen Gruppe durch den Verlauf des Oxydationsprozesses zum Ausdruck gelangt.

Das Carvacrol wurde nach der Angabe von Kekulé und Fleischer[2]) aus dem Oleum carvi des Handels durch Erhitzen mit 1/10 Teil krystallisierter o-Phosphorsäure dargestellt. Es empfiehlt sich, nicht mehr als 30—40 Gr. des Kümmelöles in einer Portion auf das Phenol zu verarbeiten, da die Umwandlung des im Ausgangsprodukte enthaltenen Carvols in Carvacrol in der Regel unter plötzlichem, explosionsartigem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 722.
[2]) „ „ „ „ „ VI, 1088.

Sieden der Flüssigkeit eintritt, so dass zuweilen selbst bei Anwendung eines 3 Liter fassenden Kolbens ein wenig von der Reaktionsflüssigkei aus dem Kühler herausgeschleudert wird. Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch erwähnen, dass S. Lustig[1]) eine etwas modifizierte Darstellungsweise des Carvacrols veröffentlicht hat, die darin besteht, dass er das Kümmeloel mit glasiger Phosphorsäure 3—4 Stunden zum Sieden erhitzte, und die den Vorzug besitzen soll, dass die Heftigkeit der Reaktion gemindert wird. Da jedoch Angaben über die erzielte Ausbeute fehlen und nach Kekulé's Verfahren, das an Bequemlichkeit nichts zu wünschen übrig lässt, sehr gute Ausbeute an Carvacrol erhalten wurde, so sah ich mich nicht veranlasst, von letzterer Methode abzugehen. Aus 160 Gr. des von Merck bezogenen Kümmelöles wurden 105 Gr. des Phenoles gewonnen.

Die Aetherifizierung des Carvacrols geht sehr leicht von statten.

Carvacrylschwefelsaures Kalium

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ O\,SO_3\,K & (2).\\ CH_2\,CH_2\,CH_3 & (4)\end{cases}$$

Das Salz lässt sich auf ganz analoge Weise gewinnen, wie die entsprechende Verbindung des Thymols. Versetzt man die concentrierte, alkoholische Lösung desselben mit reinem Aether, so scheidet sich der Körper in schönen, silberglänzenden Blättchen ab, die im Aussehen kaum von den Krystallen des p- und o-kresylschwefelsauren Kaliums zu unterscheiden sind. Die Substanz zersetzt sich leicht beim Aufbewahren und beim Erhitzen selbst unter 100°. In alkalischer Lösung ist sie recht beständig. In Wasser löst sie sich leicht, ebenso in absolutem Alkohol, selbst in der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 11.

Kälte. Die Ausbeute an dem Salze betrug gegen 10% von dem Gewichte des angewandten Carvacrols. Das lufttrockne Salz besitzt kein Krystallwasser.

0,5075 Gr. der Substanz lieferten 0,4375 Gr. Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{10}H_{13}OSO_3K$	Gefunden
S 11,94	11,84.

Monocarcrylphosphorsaures Kalium,

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ OPO_3K_2 & (2) \\ CH_2CH_2CH_3 & (4) \end{cases} + 5\,H_2O.$$

Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert das Salz bei langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in grossen, silberglänzenden Blättern. Es ist in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich. Aus 80 Gr. Carvacrol erhielt ich 115 Gr. des Salzes. Gleichzeitig war etwas Tricarvacrylphosphat $(C_{10}H_{13}O)_3PO$ entstanden.

Daz Salz enthält 5 Moleküle Krystallwasser, das nicht auf direktem Wege bestimmt wurde, da der Körper beim Trocknen bei 100° Zersetzung erleidet.

Er hinterliess beim Glühen nur pyrophosphorsaures Kalium, denn Eiweisslösung wurde durch die mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Glührückstandes nicht zum Coagulieren gebracht, Metaphosphat war also nicht vorhanden, welches sich gebildet haben würde, wenn die Substanz Dicarvacrylphosphorsaures Kalium $(C_{10}H_{13}O)_2PO_2K$ enthalten hätte.

I. 0,3098 Gr. Substanz lieferten 0,1285 Gr. pyrophosphors. Kalium
II. 0,3389 „ „ „ 0,1417 „ „ „

Berechnet für $2[C_{10}H_{13}OPO_3K_2 + 5\,H_2O]$		Gefunden I	Gefunden II
$K_4P_2O_7$	41,66	41,48	41,81

Oxydation des carvacrylschwefelsauren und des carvacrylphosphorsauren Kaliums *in der Kälte.*

Die Salze wurden mit dem gleichen Gewicht Aetzkali in wenig Wasser gelöst und in der Kälte unter häufigem Umschütteln allmählich mit einer 5%igen Chamaeleonlösung versetzt. Die Oxydation ging sehr rasch vor sich und war beendigt, als auch nach längerer Zeit die rote Farbe des Permanganats nicht mehr verschwand. Die mit einigen Tropfen Alkohol entfärbten und vom Braunstein getrennten Flüssigkeiten wurden concentriert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und zum Zwecke der Verseifung die Lösung des Schwefelsäureaethers auf dem Wasserbade erwärmt, die des Phosphorsäureaethers etwa eine halbe Stunde lang gekocht. Die Flüssigkeiten wurden alsdann 5—6 Mal mit Aether extrahiert, der beim Verdunsten ein schwach gelb gefärbtes Oel hinterliess, das bald krystallinisch erstarrte. In beiden Fällen war dieselbe Säure entstanden. Dieselbe zeigte nach ihrer Reinigung durch Umkrystallisieren aus Wasser die Zusammensetzung einer

$$\text{p-Oxyisopropylsalicylsäure, } C_6H_3\begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (2), \\ C(OH)\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} & (4) \end{cases}$$

wie die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab.

Die Zahlen unter I beziehen sich auf die Säure, welche aus carvacrylschwefelsauren Kalium erhalten wurde, die Zahlen unter II auf die Säure aus der entsprechenden Phosphorsäureverbindung.

I. 0,106 Gr. Substanz lieferten 0,0626 Gr. Wasser und 0,237 Gr. Kohlensäure.

II. 0,1402 Gr. Substanz lieferten 0,08 Gr. Wasser und 0,3129 Gr. Kohlensäure.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$		Gefunden	
		I	II
C	61,22	61,04	60,91
H	6,12	6,56	6,34

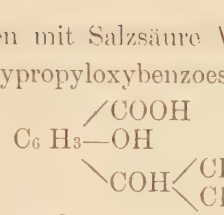
Die in vorzüglicher Ausbeute erhaltene Säure krystallisiert aus Wasser in grossen, flachen Säulen; aus verdünnterer Lösung erhält man sie leicht in sehr schön ausgebildeten Krystallen, während sie sich aus der concentrierten, heissen Lösung häufig als Oel abscheidet, das zu einem Krystallaggregat erstarrt. Aus Chloroform krystallisiert sie gern in feinen, concentrisch gruppierten Nadeln.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei etwa 130—135°. Trotz wiederholten Umkrystallisierens der Substanz aus den verschiedensten Lösungsmitteln liess sich ein scharfer, constant bleibender Schmelzpunkt nicht beobachten. Es scheint dies darauf zu beruhen, dass die Säure bei der Schmelztemperatur partiell Wasser abspaltet und in die später zu besprechende Propenylsalicylsäure übergeht. Daher mag es auch kommen, dass der Schmelzpunkt derselben Probe im Capillarröhrchen einige Grade höher oder niedriger gefunden wurde, je nachdem man langsamer oder schneller erhitzte.

Die Säure löst sich in kaltem Wasser in reichlicher Menge, in heissem ist sie sehr leicht löslich. In Alkohol, Aether und Chloroform ist sie ebenfalls leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich.

Sie spaltet leicht Wasser ab, indem sie in die entsprechende Propenylverbindung, $C_6H_3\begin{cases}COOH\\OH\\C\begin{cases}CH_2\\CH_3\end{cases}\end{cases}$, übergeht, besonders beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure. Beim Kochen mit stärkerer Salzsäure tritt Polymerisation der zunächst gebildeten ungesättigten Verbindung ein. Die Fähig-

keit, beim Erhitzen mit Salzsäure Wasser abzuspalten, geht der isomeren „Oxypropyloxybenzoesäure“,



wie schon früher erwähnt wurde, gänzlich ab.

Erhitzt man die Säure über ihren Schmelzpunkt, etwa auf 150°, so entweichen Wasserdämpfe, und bei längere Zeit fortgesetztem Erhitzen sublimiert ein kleiner Teil der entstandenen Propenylsalicylsäure in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 145°. Gleichzeitiges Auftreten eines Phenolgeruches lässt auf geringe Zersetzung der Substanz schliessen.

Die wässerige Lösung der Säure nimmt nach Zusatz von Eisenchlorid eine intensiv rotviolette Färbung an.

Charakteristisch für die Säure sind das Silber- und Kupfersalz.

Das neutrale Silbersalz, das aus der verdünnten Lösung des neutralen Natriumsalzes nach Zusatz von Silbernitrat sich sofort in schillernden Kryställchen ausscheidet, löst sich beim Erwärmen wieder in der überstehenden Flüssigkeit auf, um beim langsamen Erkalten der Lösung sich in schön ausgebildeten, farblosen Nadeln abzusetzen. Das Salz krystallisiert wasserfrei.

0,1269 Gr. des Salzes lieferten 0,0453 Gr. Silber.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4Ag$		Gefunden
Ag	35,64	35,69.

Das neutrale Kupfersalz, das auf analoge Weise erhalten wurde, scheidet sich aus verdünnterer Lösung erst nach längerem Stehen in schönen, grünen Prismen ab. Hat es sich aber einmal abgesetzt, so wird es von Wasser auch in der Wärme nur schwer wieder aufgenommen. Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht, und verliert durch Trocknen seine grüne Farbe nicht. Im wasserfreien Zustande ist es hygroskopisch.

0,1325 Gr des Salzes verloren bei 100° 0,0048 Gr. Wasser und lieferten 0,0219 Gr. Kupferoxyd.

Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_4)_2Cu + H_2O$		Gefunden
H_2O	3,82	3,62
Cu	13,90[1])	13,70[1])

Chlorcalcium, Chlorbaryum, Nickelnitrat, Zink-, Cadmium- und Magnesiumsulfat erzeugen in verdünnterer Lösung des neutralen Natriumsalzes keine Fällung.

Die Auffassung der Säure als Oxyisopropylsalicylsäure erscheint gerechtfertigt, weil es gelang, die durch Wasserabspaltung aus derselben entstehende ungesättigte Säure zur Isooxycuminsäure, $C_6H_3\begin{cases}\text{COOH} & (1)\\ \text{OH} & (2)\\ \text{CH}\begin{cases}\text{CH}_3 & (4)\\ \text{CH}_3\end{cases}\end{cases}$, zu reduzieren, deren Constitutionsformel durch die Synthese der Säure aus o-Nitrocuminsäure[2]) als bewiesen anzusehen ist. Dieselbe Verbindung kann auch direkt aus der Alkoholsäure durch Kochen mit concentrierter Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor erhalten werden. Darauf, dass die Carboxylgruppe durch Oxydation der kürzeren Seitenkette entstanden ist, also in Orthostellung zur Hydroxylgruppe steht, weist auch schon die für die Salicylsäure und ihre Homologen so charakteristische Färbung mit Eisenchlorid hin. Dass schliesslich das Alkoholhydroxyl der Isopropylgruppe am tertiären Kohlenstoff sich befindet, geht mit Sicherheit aus der grossen Beständigkeit der Säure, resp. ihres Phosphorsäure- und Schwefelsäureaethers, gegen Permanganat hervor.

Die Frage nach der Struktur der Propylgruppe in Carvacrol ist noch nicht mit derselben Schärfe entschieden, wie es durch Widmann's Arbeiten beim Thymol der Fall ist. Wenn man indes aus den Thatsachen, dass das Carvacrol,

[1]) Für das wasserfreie Salz berechnet.

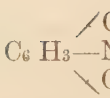
[2]) Widmann, Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 270.

gleich dem Thymol, mittelst Phosphorpentasulfid in Cymol,[1]) Cymolsulfosäure andrerseits durch Schmelzen mit Kali in Carvacrol übergeführt werden kann,[1]) und ferner Thymol und Carvacrol dasselbe Thymochinon[2]) liefern, wenn man aus diesen Thatsachen schliessen darf, dass das Carvacrol, wie das Thymol und Cymol, die normale Propylgruppe enthält, so findet also auch bei der Oxydation des carvacrylschwefelsauren und -phosphorsauren Kaliums Umlagerung der Propylgruppe in die Isopropylgruppe im Sinne des Widmannschen Satzes statt, nur wird in diesem Falle das Isopropyl, welches sich in der Metastellung zum Hydroxyl befindet, sofort in die Oxyisopropylgruppe übergeführt.

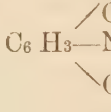
Auch in diesem Falle, wo die negative Gruppe die Metastellung zum Isopropyl einnimmt, zeigt sich aufs deutlichste, dass jene auf die Reaktionsfähigkeit des Letzteren einen unverkennbaren Einfluss ausübt. Während indes, wie wir beim Thymol gesehen, die negative Gruppe in der Orthostellung zum Isopropyl die Reaktionsfähigkeit desselben Permanganat gegenüber herabmindert, ist das Entgegengesetzte der Fall, wenn die negative Gruppe die Metastellung einnimmt. Das Carvacrol geht so leicht und vollständig schon in verdünnter Lösung und in der Kälte in die Oxyisopropylsalicylsäure über, dass es nicht gelang auch nur die geringste Menge der Isooxycuminsäure in dem Oxydationsprodukte nachzuweisen, während hingegen zur Hydroxylierung der Cuminsäure die Wirkung des Permanganats durch Erhitzen der Lösung gesteigert werden muss.

In ähnlicher Weise äussert sich der Einfluss, den die Nitrogruppe in derselben Stellung ausübt. Wie Widmann[3]) anführt, wird die o-Nitrocumenylacrylsäure,

[1]) Kekulé und Fleischer, Ber. d. d. chem. Ges. VI, 1088.
[2]) Kekulé und Fleischer, „ „ „ „ „ VI, 1090.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 269.

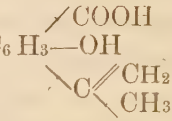


schon in der Kälte in nicht zu schwach alkalischer Lösung von Permanganat in o-Nitrooxypropylbenzoesäure,



übergeführt.

---

p-Propenylsalicylsäure, 

Wie bereits erwähnt, lässt sich die Oxyisopropylsalicylsäure am besten durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die ungesättigte Verbindung überführen. Löst man jene Verbindung unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 15 Teilen Wasser und setzt $^1/_3$ des Volumens rauchende Salzsäure zu, so beginnt sofort die Ausscheidung von Oeltröpfchen; bei fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade setzen sich nach kurzer Zeit Kryställchen ab, und auch das Oel erstarrt krystallinisch. Die Substanz wurde aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert, nach dem Trocknen in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst, und die Lösung heiss filtriert, um etwa mit niedergerissene, unveränderte Säure und die gleichzeitig in geringer Menge entstandene polymere Verbindung zu entfernen, die beide in Schwefelkohlenstoff sich nicht lösen. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Substanz in feinen, seideglänzenden, weissen Nadeln ab. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 145—146°. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter, immerhin aber noch schwer löslich. In Alkohol, Aether und siedendem Schwefelkohlenstoff löst sie sich leicht. Mit Eisenchlorid giebt sie in wässeriger Lösung eine intensive, rotviolette Färbung.

Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich die Säure und

beim Erhitzen auf 150°, wie bereits bei der Oxyisopropylsalicylsäure, erwähnt wurde, sublimiert sie unter geringer Zersetzung.

Die bei 100° getrocknete Säure wurde analysiert.

0,1579 Gr. Substanz lieferten 0,0832 Gr. Wasser und 0,3878 Gr. Kohlensäure.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$		Gefunden
C	67,41	67,01
H	5,62	5,85

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

Das neutrale Silbersalz fällt als fein krystallinischer, weisser Niederschlag aus nach Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des neutralen Natriumsalzes. In kaltem, wie heissem Wasser ist es kaum löslich. Es enthält kein Krystallwasser.

0,1294 Gr. des Salzes lieferten 0,04890 Gr. Silber.

Berechnet für $C_{10}H_9O_3Ag$.		Gefunden
Ag.	37,89	37,83.

Das neutrale Kupfersalz wird auf analoge Weise mittelst Kupfersulfatlösung erhalten. Es bildet kleine, grüne Krystalle, die in Wasser kaum löslich sind und 2 Mol. Krystallwasser enthalten, welches sie bei 100° verlieren. Das trockne Salz ist olivenfarbig und nicht hygroskopisch.

0,1196 Gr. des Salzes verloren bei 100° 0,0092 Gr. Wasser und lieferten 0,0207 Gr. Kupferoxyd.

Berechnet für $(C_{10}H_9O_3)_2Cu + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	7,95	7,69.
Cu	15,10[1])	14,94.[1])

Chlorcalcium-, baryum, -zink und Magnesiumsulfat erzeugen keinen Niederschlag in der Lösung des neutralen Natriumsalzes, Nickelnitrat giebt eine schmutzige Fällung, Bleinitrat einen dicken, weissen Niederschlag.

Dass in der Propenylsalicylsäure eine ungesättigte, nicht

[1]) Für das wasserfreie Salz berechnet.

polymerisierte Säure vorliegt, geht schon daraus hervor, dass sie, in der Kälte mit bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig behandelt, Bromwasserstoff aufnimmt. Ein weiterer Beweis wurde dadurch erbracht, dass die in kalter, verdünnter Sodalösung gelöste Säure in der Kälte der Einwirkung von Natriumamalgam ausgesetzt wurde. Beim Ansäuern der Lösung schied sich eine Säure aus, welche in ihrem Aussehen (aus der heissen, wässerigen Lösung setzte sie sich in charakteristischen, flachen Nadeln oder kurzen Blättchen ab, die zu einer silberglänzenden Haut zusammentrockneten) und in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel mit der Isooxycuminsäure, $C_6H_3\begin{cases}\diagup COOH & (1)\\ -OH & (2),\\ \diagdown CH\diagup CH_3 & (4)\\ \qquad\diagdown CH_3\end{cases}$ übereinstimmte, die Jacobsen[1]) durch Schmelzen von Carvacrol mit Kali erhielt.

Die Resultate der Analyse liessen mit Sicherheit die Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen erkennen.

0,1764 Gr. der geschmolzenen Säure lieferten 0,1103 Gr. Wasser und 0,4315 Gr. Kohlensäure.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$		für $C_{10}H_{12}O_3$	Gefunden
C	67,41	66,66	66,72
H	5,62	6,66	6,94.

Jacobsen giebt für seine Säure den Schmelzpunkt 93° an, während ich für das Reduktionsprodukt den Schmelzpunkt bei 96° liegend fand, der sich auch beim Umkrystallisieren der Substanz aus verschiedenen Lösungsmitteln und Uebertreiben der Säure mit Wasserdämpfen nicht änderte.

Es wurde daher zur weiteren Identifizierung des Reduktionsproduktes das neutrale Calciumsalz desselben dargestellt. Dasselbe zeigte die von Jacobsen für das isooxycuminsaure Calcium angegebenen Eigenschaften. Es ist in

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XI. 1058.

Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert aus demselben ohne Krystallwasser.

0,139 Gr. des Salzes lieferten 0,0469 Gr. Calciumsulfat.

Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca$		Gefunden
Ca	10,05	9,93.

Ferner giebt die concentrierte Lösung des neutralen Kaliumsalzes in Uebereinstimmung mit den Angaben von Jacobsen mit Eisenchlorid einen schmutzig violetten Niederschlag, der sich bei Zusatz von vielem Wasser mit rotvioletter Farbe löst.

Trotz der kleinen Differenzen in den Schmelzpunkten ist daher an der völligen Identität der auf verschiedenen Wegen dargestellten Säuren nicht zu zweifeln.

Iso-Propenylsalicylsäure, $\left[C_6H_3 \begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (2) \\ C \begin{cases} CH_2 \\ CH_3 \end{cases} & (4) \end{cases} \right]$ x.

Setzt man zu der siedenden Lösung der Oxyisopropylsalicylsäure in 15 Teilen Wasser ein gleiches Volumen rauchende Salzsäure, so beginnt sofort die Ausscheidung von kleinen, weissen Kryställchen. Nach ½ stündigem Kochen wurde der Körper auf dem Filter gesammelt und getrocknet. Er schmolz in diesem Zustande gegen 219°. Durch Umkrystallisieren aus heissem Eisessig liess sich die Säure leicht rein erhalten. Beim Erkalten der Lösung schied sich die Substanz als weisse, körnige Masse ab, die nach dem Trocknen bei 230° unter Kohlensäureentwicklung schmolz. Die bei 130° getrocknete Säure wurde analysiert, wobei sich ergab, dass ihr die gleiche prozentische Zusammensetzung zukommt, wie der Propenylsalicylsäure.

0,097 Gr. der Substanz lieferten 0,0533 Gr. Wasser und 0,2394 Gr. Kohlensäure.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$		Gefunden
C	67,41	67,32
H	5,62	6,08

Die Säure ist in kaltem, wie heissem Wasser nur spurenweise löslich, ebenso in Schwefelkohlenstoff, wodurch sie leicht von der Propenylsalicylsäure, die von letzterem Lösungsmittel reichlich aufgenommen wird, getrennt werden kann. In Alkohol, Aether und heissem Eisessig löst sie sich ziemlich leicht. Die alkoholische Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine intensive, blauviolette Färbung, auch die wässerige Lösung zeigt trotz der grossen Verdünnung diese Reaktion.

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich; die Lösung zeigt schwach grüne Fluoreszenz.

Das neutrale Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des neutralen Natriumsalzes als dicker, weisser Niederschlag aus, der sich bei Zusatz von Wasser oder beim Erwärmen nicht wieder löst. Das im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknete Salz erwies sich als wasserfrei.

0,1836 Gr. des Salzes lieferten 0,069 Gr. Silber.

Berechnet für $C_{10}H_9O_3Ag$.		Gefunden
Ag.	37,89	37,59

Das neutrale Kupfersalz wird auf analoge Weise mittelst Kupfersulfatlösung als schmutzig gelber, flockiger Niederschlag erhalten, der nach kurzer Zeit krystallinisch und rein grün wird. In Wasser ist das Salz unlöslich. Es enthält $1^1/_4$ Moleküle Krystallwasser, welches es bei 110° verliert. Das wasserfreie Salz ist olivenfarbig.

Das lufttrockne Salz wurde analysiert.

I. 0,3455 Gr. des Salzes verloren bei 110° 0,0164 Gr. an Gewicht und lieferten 0,0613 Gr. Kupferoxyd.

II. 0,2497 Gr. des Salzes verloren bei 110° 0,0126 Gr. an Gewicht und lieferten 0,0457 Gr. Kupferoxyd.

Berechnet für $(C_{10}H_9O_3)_2Cu + 1^1/_4 H_2O$		Gefunden	
		I	II
H_2O	5,12	4,75	5,05
Cu	15,10[1])	14,86	15,35[1])

Chlorbaryum, Chlorzink und Cadmiumsulfat erzeugen in der Lösung des neutralen Natriumsalzes einen feinen, weissen Niederschlag, Chlorcalcium nach kurzer Zeit einen schön krystallinischen Niederschlag, während Magnesiumsulfat keine Fällung hervorruft.

Die vorliegende Säure stellt ohne Zweifel eine polymere Modifikation der Propenylsalicylsäure dar. Selbst in der Siedehitze wird sie von Natriumamalgam nicht mehr reduziert, sie scheint mithin nicht mehr die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung zu besitzen. Der hohe Schmelzpunkt der Säure und ihre fast völlige Unlöslichkeit in Wasser deuten ebenfalls auf ein höheres Molekulargewicht hin. Es war ja auch von vornherein zu erwarten, dass die aus der Oxyisopropylsalicylsäure durch Wasserabspaltung primär gebildete Propenylsalicylsäure sich mit Leichtigkeit polymerisieren würde, da, nach einer grossen Anzahl von analogen Fällen zu urteilen, den Körpern, welche den Atomcomplex

$$\equiv C - \overset{\overset{\displaystyle CH_2}{\|}}{C} - C \equiv$$

enthalten, die Eigenschaft zuzukommen scheint, sich zu grösseren Molekülen zusammenlagern zu können. Ich erinnere hier nur an die Methacrylsäure,

$$CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle CH_2}{\|}}{C} - COOH,$$

ferner an die Propenylbenzoesäure von

$$R.\ Meyer,\ C_6H_4 \overset{\overset{\displaystyle COOH}{/}}{} - \overset{\overset{\displaystyle CH_2}{\|}}{C} - CH_3,$$

und die Atropasäure,

[1]) Für das wasserfreie Salz berechnet.

$C_6H_5 - \overset{CH_2}{\overset{\|}{C}} - COOH$. Da man die polymeren Körper den ungesättigten Verbindungen gegenüber, aus denen sie entstanden sind, mit Iso-Säuren zu bezeichnen pflegt, so wurde auch in vorliegendem Falle diese Bezeichnung gewählt.

Die Versuche, die Constitution derartiger Körper aufzuklären, sind bis jetzt noch nicht erfolgreich gewesen. Die am nächsten liegende Vorstellung, die man sich von dem Prozesse der Polymerisation machen kann, ist die, dass zwei Moleküle der ungesättigten Verbindung unter Lösung der doppelten Bindungen zu einem Tetramethylenderivate zusammentreten:

$$HOOC - C_6H_4 - \overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_2}{\overset{\|}{C}}}} \qquad \overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_2}{\overset{\|}{C}}}} - C_6H_4 - COOH =$$

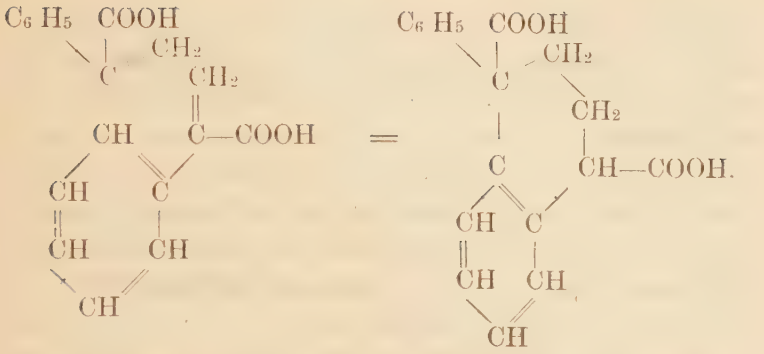
$$HOOC - C_6H_4 - \overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_2}{C}}} - \overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_2}{C}}} - C_6H_4 - COOH,$$

wie es in der That auch Richard Meyer[1]) bei der Isopropenylbenzoesäure, deren Formel zur vorstehenden schematischen Darstellung benutzt wurde, für wahrscheinlich hält, da sie beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Aufnahme von Wasserstoff in Cuminsäure übergeht.

Andrerseits aber ist es durch die eingehende Untersuchung Fittig's[2]) sehr wahrscheinlich gemacht, dass bei dem Uebergange der Atropasäure in die Isatropasäure der Prozess nicht so einfach verläuft, sondern unter Bildung eines Naphtalinderivates auch ein Benzolkern in Mitleidenschaft gezogen wird:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219, 281.
[2]) „ „ „ 206, 34.



Die von Fittig beobachtete Bildung der o-Benzoylbenzoesäure, $C_6H_4\begin{cases}CO\,C_6H_5 & (1)\\ COOH & (2)\end{cases}$, bei der Oxydation der Isatropasäure findet nur durch diese Annahme eine ungezwungene Erklärung.

Ob nun die Isopropenylsalicylsäure als ein Derivat des Tetramethylens oder des Naphtalins anzusehen ist, diese beiden Fälle, als die einfachsten, kommen vorläufig nur in Betracht, darüber kann erst nach einer eingehenderen Untersuchung entschieden werden. Nur soviel möchte ich vorläufig noch bemerken, dass der erstere Fall hier nicht vorzuliegen scheint, da nach achtstündigen Erhitzen der Säure auf 150° mit bei 0° mit Jodwasserstoff gesättigtem Eisessig unter Zusatz von etwas amorphem Phosphor die Bildung der Oxycuminsäure nicht beobachtet wurde, während doch, falls ein Tetramethylenderivat vorlag, die Sprengung des Ringes jedenfalls leicht hätte eintreten müssen.

Oxydation des carvacrylphosphorsauren Kaliums *in der Wärme.*

Der Versuch, das carvacrylphosphorsaure Kalium in der Wärme zu oxydieren, wurde in der Erwartung angestellt, dass die durch Erwärmen gesteigerte oxydierende Wirkung

des Permanganats imstande sein würde, den Widerstand, welchen die zunächst gebildete Oxyisopropylsalicylsäure der weiteren Oxydation entgegensetzt, zu überwinden und Oxyterephtalsäure zu bilden. In der That wurde auch auf diesem Wege die erwartete Säure, wenn auch leider nicht in reichlicher Menge, erhalten, doch stellte sich heraus, dass sie nicht als direktes Oxydationsprodukt der Oxyisopropylsalicylsäure anzusehen ist, sondern intermediär gebildeter Propenylsalicylsäure ihre Entstehung verdankt.

Das carvacrylschwefelsaure Kalium wurde, mit dem doppelten Gewicht Aetzkali in Wasser gelöst, derart der Einwirkung von Permanganat unterworfen, dass die Lösung durch Kochen in einer Porzellanschale während der Dauer des Prozesses in gleicher Concentration erhalten wurde. Die Oxydation ging sehr schnell vor sich, bis die Substanz vollständig in das entsprechende Aethersalz der Oxyisopropylsalicylsäure umgewandelt war, alsdann aber trat die Entfärbung der Permanganatlösung nur noch langsam ein. Als das Oxydationsmittel nicht mehr einzuwirken schien, wurde die mit Alkohol entfärbte und vom Braunstein getrennte Lösung nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang gekocht. Es zeigte sich alsdann, dass ein Gemenge der Oxyisopropylsalicylsäure, der Propenylsalicylsäure und der Oxyterephtalsäure entstanden, und demnach ein Teil des Carvacrols vollständig verbrannt war, da die annähernd zur Ueberführung des Aethersalzes in Oxyterephtalsäure nach der Berechnung erforderliche Menge Permanganat verbraucht wurde. Die Oxyisopropylsalicylsäure blieb auch nach dem Erkalten der Flüssigkeit zum grössten Teil in Lösung, während die Propenylsalicylsäure und die Oxyterephtalsäure, die in ihrer Löslichkeit in Wasser einander ziemlich nahe stehen, fast vollständig ausfielen. Die Propenylsalicylsäure liess sich dem Gemenge durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen entziehen und wurde als

solche durch ihren Schmelzpunkt (145°—146°) und durch die Reduktion zur Isooxycuminsäure, $C_6H_3\begin{cases}\diagup COOH & (1)\\ -OH & (2),\\ \diagdown CH\begin{cases}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{cases} & (4)\end{cases}$ nachgewiesen. Die Oxyterephtalsäure blieb als schwach gelblich gefärbte, körnige, in Wasser schwer lösliche Masse zurück und wurde von der geringen Menge mit niedergerissener Oxyisopropylsalicylsäure, die mit Wasserdämpfen gleichfalls nicht flüchtig ist, durch Ausziehen mit Wasser befreit. Die so gereinigte Säure sublimierte bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, ihre alkoholische Lösung zeigte nach Zusatz von Eisenchlorid eine intensiv kirschrote Färbung, und die verdünnte wässerige Lösung besass die für Oxyterephtalsäure charakteristische blaue Fluoreszenz.

Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure gewonnene Dimethylester krystallisierte aus Methylalkohol in langen, seideglänzenden Nadeln und schmolz bei 92—93°, während der Schmelzpunkt des reinen Esters bei 94° liegt. Die offenbar noch eine geringe Menge Propenylsalicylsäureester enthaltende Substanz, von einer weiteren Reinigung musste bei der geringen Ausbeute an Oxyterephtalsäure Abstand genommen werden, ergab bei der Analyse auf Oxyterephtalsäuredimethylester annähernd stimmende Zahlen.

0,0974 Gr. der im Vakuum getrockneten Substanz lieferten 0,2057 Gr. Kohlensäure und 0,0467 Gr. Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$		Gefunden
C	57,14	57,59
H	4,76	5.32.

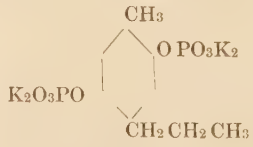
Das Auftreten der Propenylsalicylsäure bei diesem Oxydationsversuche liess sich nur der Einwirkung der concentrierten Aetzkalilösung auf den zunächst gebildeten Phos-

phorsäureaether der Oxyisopropylsalicylsäure zuschreiben. In analoger Weise wirkt ja bekanntlich auch Barytlösung Wasser entziehend, wie bereits bei der Spaltung des Atropins durch Erhitzen mit diesem Reagens[1]) beobachtet wurde. Es entsteht hierbei neben der Tropasäure $C_6H_5, CH\begin{cases}CH_2OH\\COOH\end{cases}$ in geringerer Menge auch die Atropasäure, $C_6H_5C\begin{cases}CH_2\\COOH\end{cases}$

Zur Bestätigung jener Annahme wurde der durch Oxydation in der Kälte aus carvacrylphosphorsaurem Kalium gewonnene Phosphorsäureaether der Oxyisopropylsalicylsäure einige Zeit mit einer concentrierten Lösung von Aetzkali und Aetzbaryt gekocht. Nach dem Verseifen der Produkte mit verdünnter Schwefelsäure zeigte sich, dass bereits ein grosser Teil der Alkoholsäure durch Wasserabspaltung in die ungesättigte Säure übergegangen war.

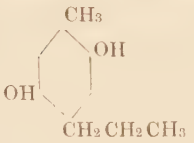
Die Oxyterephtalsäure ist daher ohne Zweifel durch Oxydation der zunächst gebildeten Propenylsalicylsäure entstanden. Nur ist es schwer zu erklären, weshalb sich diese Verbindung, entgegen dem gewöhnlichen Verhalten solcher ungesättigten Körper, Permanganat gegenüber so beständig zeigt, da ja trotz der energischen Einwirkung dieses Oxydationsmittels eine nicht unbeträchtliche Menge der Propenylsalicylsäure unangegriffen blieb.

Oxydation des monothymohydrochinondiphosphorsauren Kaliums,

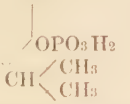


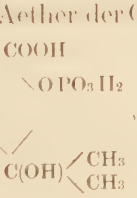
Um zu prüfen, ob die neue Oxydationsmethode auch

[1]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. 138, 231.

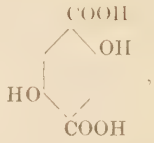
bei mehrwertigen Phenolen Verwendung finden kann, wurde auch das Thymohydrochinon,  , in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Die Oxydation dieses Körpers auszuführen, schien nach zwei Richtungen hin von Interesse. Einerseits galt es die Frage zu lösen, wie sich denn in diesem Falle, wo gleichsam eine Combination des Thymols mit dem Carvacrol vorliegt, die Propylgruppe gegen Permanganat verhalten würde, dass die Methylgruppe leicht oxydiert werden würde, liess sich a priori voraussehen.

Auf Grund der bisher gewonnenen Erfahrungen durfte man annehmen, dass auch hier die benachbarte negative Gruppe einen starken Schutz der im Sinne des Widmann-schen Satzes in Isopropyl umgewandeten Seitenkette der Einwirkung des Permanganats gegenüber abgeben, während die in der Metastellung befindliche Gruppe ihren Einfluss im entgegengesetzten Sinne äussern würde. Da ich nun die Beobachtung gemacht habe, dass bei der Phosphorsäure-verbindung der Thymooxycuminsäure,  , sobald bei energischer Oxydation die Isopropylgruppe überhaupt angegriffen wird, letztere durch den Einfluss der benachbarten negativen Gruppe weit leichter in Carboxyl übergeht, als bei dem entsprechenden Aether der Oxyisopropylsalicylsäure,



so schien es leicht möglich, dass im vorliegenden Falle, wo die in der Metastellung befindliche negative Gruppe die Angreifbarkeit des Isopropyls erleichtert, die benachbarte Gruppe alsdann, ohne dass vollständige Zerstörung der Substanz eintritt, die Verbrennung der ganzen Kette zu Carboxyl veranlassen oder befördern, und Dioxyterephtalsäure,



entstehen würde, was andrerseits auch darum Interesse verdiente, weil dieser theoretisch wichtige Körper bislang noch nicht aus aromatischen Substanzen dargestellt worden ist.

In der That gelang es auch, das Thymohydrochinon, allerdings unter teilweiser Zerstörung der Substanz, in Dioxyterephtalsäure überzuführen.

Das Thymohydrochinon wurde durch Reduktion des entsprechenden Chinons mittelst schwefliger Säure gewonnen[1]). Das Thymochinon selbst lässt sich leicht und schnell darstellen durch Ueberführen des Thymols in die Sulfosäure und Oxydation derselben mit Braunstein und Schwefelsäure[2]) oder nach der etwas umständlicheren, aber bessere Ausbeute liefernden Methode, das aus Nitrosothymol durch Reduktion gewonnene Amidothymol mit Chromsäure zu oxydieren.[3])

Zur Ueberführung in den Phosphorsäureaether wurde das Hydrochinon mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid, auf 7 Gr. des Phenols wurden 25 Gr. Phosphoroxychlorid verwendet, in einer Retorte mit Rückflusskühler in Lösung gebracht und in gelindem Sieden erhalten. Nach einigen Stunden erstarrte der Inhalt des Ge-

[1]) Carstanjen, Journ pr. Chemie 3, 54.
[2]) „ „ „ „ 3, 51.
[3]) Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. X 78.

fässes zu einer weissen, gelatinösen Masse, worauf das überschüssige Phosphoroxychlorid aus dem Oelbade abdestilliert, der Rückstand unter Abkühlen mit Wasser versetzt und alsdann mit kohlensaurem Kalium in Lösung gebracht wurde. Die von der geringen Menge einer in Alkali unlöslichen Substanz durch Filtrieren getrennte, wasserhelle Lösung des Aethersalzes wurde direkt zur Oxydation benutzt, die auch hier in der Art vorgenommen wurde, dass während des Oxydationsprozesses die Lösung durch Erhitzen in einer Porzellanschale stets ziemlich concentriert erhalten blieb. Die Entfärbung des Permanganats trat im Anfange rasch, später langsamer ein. Nach Beendigung der Oxydation wurde die mit Alkohol entfärbte und vom Braunstein getrennte Lösung des Oxydationsproduktes mit Schwefelsäure angesäuert und eine halbe Stunde lang gekocht, wobei die anfangs kaum gefärbte Flüssigkeit intensiv gelb wurde. Beim Erkalten schieden sich feine, gelbe Kryställchen ab, deren Menge $^2/_{10}$—$^3/_{10}$ Gr. betrug. Trotz dieser geringen Ausbeute liess sich die Substanz leicht und mit vollständiger Sicherheit als identisch mit dem von Herrmann[1]) aus Succinylobernsteinsäureester gewonnenen und von ihm als „Chinonhydrodicarbonsäure" angesprochenen Körper nachweisen, der nach den Untersuchungen v. Baeyer's[2]) indes als p-Dioxyterephtalsäure aufzufassen ist. Letztere war auf einem anderen Wege bis jetzt noch nicht erhalten worden.

Die vorliegende Substanz zeigte sämmtliche von Herrmann für die „Chinonhydrodicarbonsäure" angegebenen charakteristischen Eigenschaften.

Die alkoholische Lösung der Säure besass schwach blaue Fluoreszenz, während die wässerige Lösung, die schwach gelblich grün gefärbt war, smaragdgrün fluoreszierte und durch Zusatz von Eisenchlorid intensive, rein blaue Färbung

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 335.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 428.

annahm. Die wässerige Lösung des neutralen Natriumsalzes zeigte auf Zusatz von wenig Eisenchlorid violette Färbung, die nach weiterem Hinzufügen von Eisenlösung in ein reines Blau überging.

Zur weiteren Identifizierung wurde die Säure durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit etwas conc. Schwefelsäure in den Diaethylester übergeführt. Der einmal aus heissem Alkohol umkrystallisierte Körper, der sich in schönen, gelben Nadeln ausgeschieden hatte, schmolz ebenso, wie das entsprechende, aus Succinylobernsteinsäureester gewonnene Produkt, bei 133°. Die alkoholische Lösung des Esters zeigte eine sehr intensive, hellblaue Fluoreszenz und gab mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

Herr Dr. W. Muthmann war so liebenswürdig, den Ester einer optischen Untersuchung zu unterziehen, wobei sich ebenfalls vollkommene Uebereinstimmung der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Körper herausstellte.

Jeder Zweifel an der Identität der beiden Säuren aber erschien ausgeschlossen, als es gelang, den vorliegenden Ester nach der Methode von v. Baeyer[1]) in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure zu Succinylobernsteinsäureester zu reduzieren, der sich durch die kirschrote Färbung der alkoholischen Lösung nach Zusatz von Eisenchlorid zu erkennen gab.

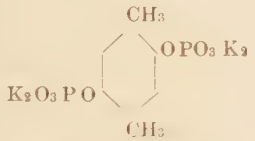
Von einer Analyse der Dioxyterephtalsäure musste der geringen Ausbeute wegen abgesehen werden, was ohne Bedenken geschehen konnte, da das mit ihr identische und in weit besserer Ausbeute erhaltene Oxydationsprodukt des p-Xylohydrochinons bei der Analyse mit der Theorie übereinstimmende Zahlen ergab.

Ebenso konnte bei der ungenügenden Menge des Materials der erhaltene Succinylobernsteinsäureester zum Zwecke der

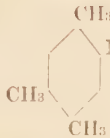
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 432.

Schmelzpunktsbestimmung einer Reinigung nicht unterzogen werden. Da indes der aus p-Xylohydrochinon gewonnene Succinylobernsteinsäureester nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt (126–127°) zeigte, so darf auch nach dieser Richtung hin der Identitätsnachweis der erhaltenen Dioxyterephtalsäure mit dem entsprechenden Herrmann'schen Produkte als erbracht gelten.

Oxydation des mono-p-Xylohydrochinondiphosphorsauren Kaliums,



Da in diesem Körper keine längeren, die Oxydation erschwerenden Seitenketten vorhanden sind, und die beiden Methylgruppen Permanganat gegenüber offenbar gleich reaktionsfähig sein müssen, so durfte man bei der Oxydation auf eine bessere Ausbeute an Dioxyterephtalsäure rechnen, als nach dem eben beschriebenen Verfahren erzielt wurde.

Das p-Xylochinon, das zur Gewinnung des Xylohydrochinons diente, ist infolge der von Baumann und Nölting[1]) veröffentlichten Darstellungsmethode zu einem leicht zugänglichen Körper geworden. Nach diesem Verfahren wird das Pseudocumidin des Handels, 

, in verdünnter, schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure behandelt, wobei die Base unter Verlust einer Methylgruppe in

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 1150.

p-Xylochinon, , übergeht. Da man indes bei Verarbeitung von 100 Gr. des Cumidins nach dieser Methode mit 10 Litern Flüssigkeit zu operieren hat, so wurde mit Erfolg ein bequemeres Oxydationsverfahren versucht, das schon von Carstanjen[1]) kurz angedeutet worden ist.

100 Gr. der Base wurden mit 2 Liter Wasser und 800 Gr. concentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen in Lösung gebracht und nach und nach mit überschüssigem Braunstein, gegen 600 Gr., versetzt. Die Oxydation vollzog sich schnell unter lebhafter Wärmeentwicklung, und nach Beendigung des Prozesses wurde der Reaktionsflüssigkeit das gebildete Chinon durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen entzogen. Die Ausbeute betrug 35% vom Gewichte der angewendeten Base, während nach dem Verfahren von Baumann und Nölting gegen 40% erzielt werden, doch ist wohl anzunehmen, dass durch geeignete Abänderungen bei der Oxydation mit Braunstein sich auch letztere Ausbeute gewinnen lässt.

Die Reduktion des Hylochinons zum Hydrochinon mittelst schwefliger Säure, das gebräuchliche Verfahren, ist sehr langwierig, schnell und glatt aber vollzieht sich der Prozess bei Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure.

Das Chinon wurde in der etwa 20fachen Menge Wassers suspendiert und mit Benutzung des Rückflusskühlers allmählich unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Zinkstaub und etwas Essigsäure versetzt, wobei sich die Substanz in dem Wasser zu einer tief rotbraun gefärbten Flüssigkeit löste, die nach kurzer Zeit bei weiterem Zusatz des Reduktionsmittels unter Abscheidung des Hydrochinons entfärbt

[1]) Journal f. pr. Ch. XXIII, 429.

wurde. Das aus heissem Wasser umkrystallisierte Phenol schmolz bei 211°, während Nölting den Schmelzpunkt 210°, Carstanjen 208° und Nietzki 212° angeben.

Die Ueberführung des Xylohydrochinons in den Phosphorsäureaether geschah in der üblichen Weise. Das unter Abkühlen mit Wasser versetzte Reaktionsprodukt des Phenols und Phosphoroxychlorids löste sich bis auf einen geringen Rückstand leicht auf. Die filtrierte und alkalisch gemachte Lösung des Phosphorsäureaethers wurde unter den gleichen Bedingungen, wie die entsprechende Verbindung des Thymohydrochinons, der Oxydation mit Permanganat unterworfen. Die Entfärbung der Chamaeleonlösung erfolgte nur ziemlich langsam. Nach Beendigung der Oxydation wurde die klare Lösung des Oxydationsproduktes concentriert und eine halbe Stunde lang nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure gekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich die gebildete Säure in kleinen, gelben Krystallen aus. Die Ausbeute betrug 33% vom Gewichte des angewendeten Phenols.

Die Substanz liess sich durch die grosse Reihe der charakteristischen Reaktionen sehr leicht als identisch mit der durch Oxydation des Thymohydrochinons erhaltenen Säure und somit auch als identisch mit der „Chinonhydrodicarbonsäure“ von Herrmann nachweisen.

Der Diaethylester der Säure (Schmelzpunkt 133 -134°) wurde analysiert.

I. 0,1011 Gr. der Substanz lieferten 0,0548 Gr. Wasser und 0,210 Gr. Kohlensäure.

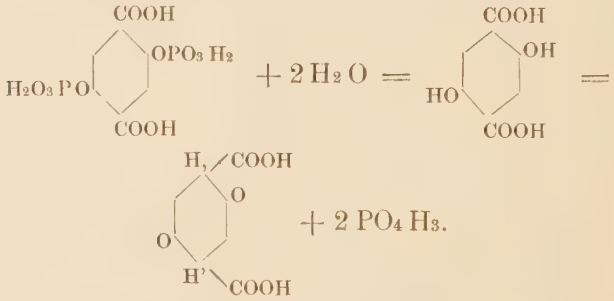
II. 0,1173 Gr. der Substanz lieferten 0,0593 Gr. Wasser und 0,2425 Gr. Kohlensäure.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$		Gefunden	
		I	II
C	56,69	56,66	56,39
H	5,51	6,02	5,62.

Ihrer Bildung zufolge ist die vorliegende Säure, und

demnach auch die „Chinonhydrodicarbonsäure“ als p-Dioxyterephtalsäure aufzufassen. Wenn nun auch durch die Arbeiten von Baeyers[1]) bereits mit Sicherheit nachgewiesen war, dass das von Herrmann aus Succinylobernsteinsäureester durch Einwirkung von Brom erhaltene Produkt nichts anderes ist, als Dioxyterephtalsäureester, so dürfte bei der fundamentalen Bedeutung, die diese Thatsache durch die Untersuchungen v. Baeyer's[2]) über die Konstitution des Benzols gewonnen hat, der durch oben beschriebene Darstellung der Dioxyterephtalsäure erbrachte direkte Identitätsnachweis immerhin willkommen sein, da diese Säure bislang noch nicht aus Derivaten des Benzols gewonnen wurde.

Wenn man die Dioxyterephtalsäure, wie es von Hantzsch[3]) in Uebereinstimmung mit Herrmann geschieht, in der gelben Modifikation wirklich als Diketokörper auffassen wollte, so müsste man also bei der Verseifung des Phosphorsäureaethers der Dioxyterephtalsäure das Eintreten einer Umlagerung annehmen:



Zu einer solchen Annahme scheinen mir hinreichende Gründe nicht vorzuliegen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 428.
[2]) „ „ „ „ „ XIX, 1797.
[3]) „ „ „ „ „ XX, 1306.

Oxydation des α-naphtylphosphorsauren Kaliums, $C_{10}H_7OPO_3K_2$

Die Erwartung, in der Oxydation der Naphtylphosphorsäuren eine bequeme Methode zur Darstellung der ziemlich schwer zugänglichen Oxyphtalsäuren zu finden, sah ich leider bei Ausführung der Versuche nicht bestätigt. Im vorliegenden Falle liess sich zwar die Bildung der α Oxyphtalsäure mit Sicherheit konstatieren, doch war die Ausbeute so gering, dass diese Darstellungsmethode keinen praktischen Wert besitzt.

Bei der Aetherifizierung des α-Naphtols mittelst Phosphoroxychlorid bilden sich zwei verschiedene Körper. Wenn man die alkalische Lösung des Reaktionsproduktes ansäuert, so scheidet sich ein in Wasser unlösliches, schweres Oel aus, das durch Filtrieren von der klaren Flüssigkeit getrennt werden konnte und beim Aufbewahren im Vakuum nach einiger Zeit krystallisierte. Dieser Körper stellt wahrscheinlich den sauren Phosphorsäureaether eines Dinaphtols dar. In der Lösung befindet sich der in Wasser sehr leicht lösliche Phosphorsäureaether des α-Naphtols, $C_{10}H_7OPO_3H_2$, welcher sich der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether entziehen lässt. Beim Verdunsten der aetherischen Lösung hinterbleibt die Substanz in eigentümlich ringförmig angeordneten Krystallaggregaten. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, das schön krystallisierende Magnesiumsalz ist schwer löslich und enthält im lufttrocknen Zustande 4 Mol. Krystallwasser.

I. 0,2088 Gr. des lufttrocknen Salzes lieferten 0,0733 Gr. Magnesiumpyrophosphat.

II. 0,4134 Gr. des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° 0,0923 Gr. an Gewicht und lieferten 0,1438 Gr. Magnesiumpyrophosphat.

Berechnet für 2 [$C_{10}H_7OPO_3Mg + 4H_2O$]		Gefunden	
		I	II
H_2O	22,64	—	22,33
$Mg_2P_2O_7$	34,91	35,10	34,79.

Die Oxydation des Aethers in verdünnter, alkalischer Lösung ging schon in der Kälte bei Anwendung 5%iger Permanganatlösung äusserst schnell vor sich. Um den in geringer Menge entstandenen Phosphorsäureaether der α-Oxyphtalsäure zu isolieren, wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, mit Ammoniak neutralisiert, und dann Chlorbaryum hinzugefügt, wodurch das Baryumsalz des Phosphorsäureaethers neben tertiärem Baryumphosphat ausfiel, während das Baryumsalz der Phtalsäure, die sich in überwiegender Menge gebildet hatte und als solche durch den Schmelzpunkt und den des Anhydrids (184° und 128°) nachgewiesen wurde, in der grossen Flüssigkeitsmasse gelöst blieb.

Der Niederschlag wurde zur Verseifung des Aethers mit Salzsäure gekocht, die Lösung von den ausgeschiedenen Salzen getrennt und mit Aether extrahiert. Beim Verdunsten der aetherischen Lösung blieb die unreine Oxyphtalsäure als bräunlicher Syrup zurück. Zur Entfernung etwa vorhandener Oxalsäure wurde die Säure in das leicht lösliche Calciumsalz übergeführt, dieses in das schwerlösliche Bleisalz verwandelt, und hieraus die reinere Säure zurückgewonnen, die schliesslich nach mehrfachem Umkrystallisieren aus wenig Wasser in fast farblosen Kryställchen gewonnen wurde. Zu einer Analyse reichte die Quantität nicht aus, doch liess sich auch so mit Sicherheit das Vorliegen der α-Oxyphtalsäure nachweisen.

Die Säure war in Wasser äusserst leicht löslich, und ihre Lösung zeigte in vorzüglicher Weise die für α-Oxyphtalsäure charakteristische, kirschrote Färbung nach Zusatz von Eisenchlorid. Ferner zeichneten sich das Calcium- und

Baryumsalz durch ihre Leichtlöslichkeit im Wasser aus. Schliesslich möchte ich noch eine Reaktion erwähnen, die, wie mir scheint, für die chemische Natur der Substanz sehr bezeichnend ist.

Wenn man ein wenig von der Säure im Reagierrohre vorsichtig über der freien Flamme sublimierte und dann Wasser zusetzte, so zeigte die Lösung intensiv grüne Fluoreszenz. Ein mit auf anderem Wege gewonnener α-Oxyphtalsäure zum Vergleiche angestellter Versuch ergab dasselbe Resultat. Es scheint das Auftreten der Fluoreszenzerscheinung darauf zu beruhen, dass das bei der Sublimation entstehende Oxyphtalsäureanhydrid auf gleichzeitig durch Zersetzung gebildetes Phenol unter Bildung eines Phtaleïns einwirkt.

Einen constanten Schmelzpunkt, der zur weiteren Identifizierung hätte dienen können, besitzt die α-Oxyphtalsäure nicht, und ihr Anhydrid ist ebenfalls zu diesem Zwecke nicht verwendbar, weil es nur sehr schwer rein zu erhalten ist.

In gleich unerfreulicher Weise verlief die Oxydation des nach der Angabe von Nietzki[1]) dargestellten β-naphtylschwefelsauren Natriums.

Wie in manchen anderen Eigenschaften zeigen die Naphtole auch in diesem ihren Verhalten bei der Oxydation eine gewisse Aehnlichkeit mit den Alkoholen der Fettreihe.

Die Versuche, alkylschwefelsaure und -phosphorsaure Salze mittelst Permanganat zu den entsprechenden Oxysäuren zu oxydieren, verliefen nämlich in ähnlicher Weise resultatlos. Isopropyl-, isoamyl- und isobutylschwefelsaures Kalium

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XV, 305.

erwiesen sich als zu unbeständig in alkalischer Lösung, während aethylschwefelsaures Kalium von Permanganat nicht angegriffen wird. Oxydation tritt nur in dem Maasse ein, als die Verbindung durch anhaltendes Erhitzen der Lösung Spaltung erleidet. Beim Behandeln des aethylphosphorsauren Kaliums mit Permanganat liess sich die Bildung eines phosphorsäurehaltigen Oxydationsproduktes nachweisen, doch war dessen Menge so gering, dass von einem weiteren Verfolgen des Gegenstandes Abstand genommen wurde.